

- AN** - 1995-332651 [43]
- XA** - C1995-147196
- TI** - Heat stable polyoxymethylene compsn. useful esp. for moulding - contg. sterically hindered phenol antioxidant, poly:alkylene glycol and oxide or carbonate of magnesium or calcium, for thermal stability
- DC** - A25 E12
- PA** - (POPL) POLYPLASTICS KK
- NP** - 2
- NC** - 1
- PN** - **JP07228751 A** 19950829 DW1995-43 C08L-059/00 5p *
AP: 1994JP-0024362 19940222
- JP3140626 B2 20010305 DW2001-15 C08L-059/00 5p
FD: Previous Publ. JP7228751
AP: 1994JP-0024362 19940222
- PR** - 1994JP-0024362 19940222
- IC** - C08L-059/00 C08J-005/00 C08K-003/22 C08K-003/26 C08K-005/13 C08K-013/02 C08K-003:18 C08K-005:13 C08L-071:02
- AB** - **JP07228751 A**
A polyoxymethylene compsn. is obtd. by compounding:
(A) 0.01-5.0 pts. wt. of sterically hindered phenol-type antioxidants,
(B) 0.001-10 pts. wt. of at least one metal-contg. cpd. selected from oxides or carbonates of Mg or Ca, and
(C) 0.01-5.0 pts. wt. of polyalkylene glycols with
(D) 100 pts. wt. of polyoxymethylene.
Also claimed is a moulding of polyoxymethylene obtd. by extrusion moulding or blow moulding the polyoxymethylene compsn.
USE - Used for moulding.
ADVANTAGE - The compsn. has excellent thermal stability and formation of yellow or black particles in extruders is inhibited. (Dwg.0/0)
- MC** - CPI: A05-H02A A05-H03A A07-A03C A08-A04A A08-A06 A11-B07 A11-B10 E10-E02U E10-E04J E34-B01 E34-B02 E34-D01 E34-D03
- UP** - 1995-43
- UE** - 2001-15
- UE4** - 2001-03

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-228751

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 59/00	LML			
C 0 8 K 3/22				
3/26				
5/13				
// (C 0 8 L 59/00				

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-24362	(71) 出願人	390006323 ポリプラスチックス株式会社 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
(22) 出願日	平成6年(1994)2月22日	(72) 発明者	杉山 剛之 静岡県静岡市高松2452の1
		(72) 発明者	飯塚 博子 静岡県富士市中丸804-20
		(74) 代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポリオキシメチレン組成物及びその成形品

(57) 【要約】

【目的】 熱安定性に優れ、且つ押出機内等での黄色又は黒色粒子の発生が抑制されたポリオキシメチレン組成物を提供する。

【構成】 ポリオキシメチレン 100重量部に対して、

(A) 立体障害性フェノール系酸化防止剤0.01~5.0重量部、(B) マグネシウム若しくはカルシウムの酸化物又は炭酸塩から選ばれる一種以上の金属含有化合物 0.001~10重量部及び(C) ポリアルキレングリコール0.01~5.0重量部を配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオキシメチレン 100重量部に対して、(A) 立体障害性フェノール系酸化防止剤0.01～5.0重量部、(B) マグネシウム若しくはカルシウムの酸化物又は炭酸塩から選ばれる一種以上の金属含有化合物 0.01～10重量部及び(C) ポリアルキレングリコール0.01～5.0重量部を配合してなるポリオキシメチレン組成物。

【請求項2】 (B) 成分が酸化マグネシウム及び／又は酸化カルシウムである請求項1記載のポリオキシメチレン組成物。

【請求項3】 (C) 成分が数平均分子量 2,000～20,000のポリアルキレングリコールである請求項1又は2記載のポリオキシメチレン組成物。

【請求項4】 (C) 成分がエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコールの単重合体又はこれらの共重合体、誘導体である請求項1～3の何れか1項記載のポリオキシメチレン組成物。

【請求項5】 更に(D) 炭素数10以上の脂肪酸金属塩をポリオキシメチレン100重量部に対して 0.001～0.5重量部配合してなる請求項1～4の何れか1項記載のポリオキシメチレン組成物。

【請求項6】 請求項1～5の何れか1項記載のポリオキシメチレン組成物を押出成形又は吹込成形してなるポリオキシメチレン成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱安定性に優れ、且つ押出機内等での黄色又は黒色粒子の発生が抑制されたポリオキシメチレン組成物及びその成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ポリオキシメチレンは、機械的性質、耐疲労性、耐摩擦・磨耗性、耐薬品性、耐熱性及び成形性にも優れているため、自動車、電気・電子機器その他精密機械、建材配管等の分野において広く利用されている。しかしながら、用途の拡大、多様化に伴い、その品質に対する要求はより高度化する傾向を示している。要求される特性として、押出し或いは成形加工に伴う機械的強度の低下、金型等への付着物（モールドディポジット）の発生等が低いレベルに抑制されることなどが挙げられる。これらの現象の重要因子の一つに加熱時のポリマーの分解が挙げられる。即ち、ポリオキシメチレンは、その化学構造からして、本質的に加熱酸化雰囲気下、酸性あるいはアルカリ性条件下で容易に分解されやすい性質を持っている。このような、ポリオキシメチレンの分解を抑制し、その熱安定性を向上させる方法の一つとして、化学的に活性な末端を安定化することが知られている。しかしながら、加熱時にはポリマーの主鎖部分での開裂分解反応も起こり、その防止には、上記の処理のみでは対処できず、実

用的には酸化防止剤およびその他の安定剤の添加が必須とされている。ポリオキシメチレンに添加される酸化防止剤としては、立体障害性フェノール化合物又は立体障害性アミン化合物が、その他安定剤としては、ポリアミド、尿素誘導体、アミジン化合物、アルカリ又はアルカリ土類金属の水酸化物、有機又は無機酸塩等の化合物が組み合わされて用いられるが、特に、酸化防止剤と上記の様な窒素含有化合物の組み合わせが好ましく、殆どの場合にこれらの組み合わせが用いられている。しかし、この窒素含有化合物を併用する方法では、押出混練の際に、窒素含有化合物が押出機のスクリーやバレルに付着・長時間滞留することにより変色し、黄色や黒色粒子として組成物中に混入するという問題があり、特に、成形機内での滞留時間の長い押出成形及び吹込成形の分野では強く改善が求められていた。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記の如き問題点を解決し、黄色や黒色粒子の発生が抑制されたポリオキシメチレン組成物を得べく鋭意検討した結果、窒素含有化合物に代えて、ポリアルキレングリコールと特定の金属含有化合物とを併用することにより、組成物の短期的熱安定性及び組成物成形体の物性寿命を保持したまま、黄色や黒色粒子発生のないポリオキシメチレン組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明はポリオキシメチレン 100重量部に対して、(A) 立体障害性フェノール系酸化防止剤0.01～5.0重量部、(B) マグネシウム若しくはカルシウムの酸化物又は炭酸塩から選ばれる一種以上の金属含有化合物 0.001～10重量部及び(C) ポリアルキレングリコール0.01～5.0重量部を配合してなるポリオキシメチレン組成物である。

【0004】 以下、本発明についての詳細な説明を行う。本発明に用いるポリオキシメチレンとは、オキシメチレン基($-\text{CH}_2\text{O}-$)を主たる構成単位とする高分子化合物で、ポリオキシメチレンホモポリマー、オキシメチレン基以外に他の構成単位を少量含有するコポリマー、ターポリマー、ブロックコポリマーの何れにてもよく、又、分子が線状のみならず分岐、架橋構造を有するものであってもよい。又、その重合度等に関しても特に制限はない。又、本発明に用いるポリオキシメチレンとしては、前述の通り、化学的に活性な末端を安定化されたものが好ましいのは勿論である。

【0005】 次に本発明において使用される(A) 立体障害性フェノール系酸化防止剤としては、2,2'-メチレンビス(4メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル

ー5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジル) ベンゼン、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェノール) プロピオネート、4,4'-メチレンビス (2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス (6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、ジステアリル-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、N,N'-ヘキサメチレンビス (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、3,9-ビス {2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ [5,5] ウンデカン等があり、これらの少なくとも一種又は二種以上を使用することができる。これらの中でも、ペンタエリスリトールテトラキス [3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス [3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、3,9-ビス {2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ [5,5] ウンデカンは特に好ましい物質である。本発明において配合される(A) 立体障害性フェノール系酸化防止剤の量は、ポリオキシメチレン 100重量部に対して 0.01~5重量部、好ましくは 0.1~3重量部である。この添加量が、0.01重量部未満の場合は充分な効果を得られず、また5重量部を越える場合には、熱安定性の効果が飽和に達し、むしろ変色傾向が生じ好ましくない。

【0006】本発明で使用する(B) マグネシウム又はカルシウムの酸化物又は炭酸塩は、具体的には酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムであり、特に、酸化マグネシウムと酸化カルシウムが好ましい物質である。これらの(B) 成分の配合量は、ポリオキシメチレン 100重量部に対して 0.001~10重量部であり、好ましくは 0.001~5重量部、より好ましくは 0.001~2重量部、特に好ましくは 0.003~0.5重量部である。配合量が 0.001重量部未満では所望の効果を殆ど得ることが出来ず、又、10重量部を越えると、熱安定性の効果が飽和に達し、むしろ変色傾向が生じ好ましくない。

【0007】本発明で使用する(C) ポリアルキレングリコールとは、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコールの単独重合体及びこれらの共重合体、誘導体のいずれも使用可能であり、具体的にはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリオキシエチ

レンポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノブチルエーテル等が例示される。又、ポリアルキレングリコールの分子量としては、数平均分子量として 2,000~20,000が好ましい。これらの中でもポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体及びそれらの誘導体が特に好ましい物質である。(C) 成分の配合量は、ポリオキシメチレン 100重量部に対して 0.01~5.0重量部であり、特に好ましくは 0.05~1.0重量部である。配合量が 0.01重量部未満では十分な効果を得られず、又、5.0重量部を越えると組成物としての機械的物性を損なうため好ましくない。本発明の組成物に配合される(A)、(B)、(C) 成分は、ポリマーの重合段階におけるモノマーに添加されても良いし、ポリマーの安定化工程で添加されても良い。

【0008】又、本発明では、組成物の物性寿命を向上させる目的で、更に、(D) 炭素数10以上の脂肪酸金属塩、特にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び亜鉛の塩を配合することが好ましい。この様な化合物としては、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどが例示される。(D) 成分の配合量は、ポリオキシメチレン 100重量部に対して 0.001~0.5重量部であり、好ましくは 0.005~0.2重量部である。配合量が 0.001重量部未満では所望の効果が得られず、0.5重量部を越えるとむしろ変色傾向が生じ好ましくない。

【0009】本発明のポリオキシメチレン組成物には、更に公知の各種添加剤、例えば、各種の着色剤、撹動性改良剤、離型剤、核剤、帯電防止剤、耐候(光)安定剤、その他の界面活性剤、各種ポリマー等を配合し得る。また、本発明の目的とする成形品の性能を大幅に低下させない範囲内であるならば、公知の無機、有機、金属等の繊維状、板状、粉粒状等の充填剤を1種または2種以上複合させて配合することも可能である。このような有機、無機充填剤の例としては、ガラス繊維、アラミド繊維、チタン酸カリウム繊維、ガラスビーズ、架橋ポリスチレンビーズ、架橋メラミン樹脂、タルク、マイカ、白マイカ、ウォラストナイト等が挙げられるが、何等これらに限定されるものではない。

【0010】又、本発明のポリオキシメチレン成形品の調製は、従来の樹脂成形品調製法として一般に用いられる公知の方法により容易に調製される。例えば、各成分を混合後、一軸または、二軸の押出機により、練り込み押出してペレット調製し、そのペレットを所定量混合(希釈)して成形に供し、成形後に目的組成の成形品を得る方法等、何れも使用できる。又、かかる成形品に用いられる組成物の調製において、基体であるポリオキシメチレンの一部または全部を粉碎し、これにその他の成分を混合した後、押出等を行うことは、添加物の分散性

を良くする上で好ましい方法である。

【0011】本発明の組成物は、樹脂を熔融させる工程を有するいずれの成形方法にも好適に使用できるが、前述のように、成形機内での滞留時間が長い押出成形あるいは吹込成形に特に好適に使用される。この様な押出成形又は吹込成形で得られる成形品としては、丸棒、スラブ等の固相押出成形品、チューブ、レール等の異形押出成形品、フィルム、シート、ネット、ボトル、タンク、パイプ、フロートなどが例示される。

【0012】

【実施例】以下、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、以下の例に示した評価の方法は次の通りである。

1) 熱安定性

試料ポリオキシメチレン組成物のペレットを 235℃に45分間放置した前後の重量を測定して重量減少率を求め、熱安定性を評価した。

2) 黄色ないし黒色粒子の発生量

バレル径30mmの2軸押出機を用いて、シリンダー温度 220℃で10kg/Hrの割合で1時間運転した後、パージせずにスイッチを切り、15時間以上放置し、シリンダーを室温まで徐冷する。その後、シリンダー温度を 200℃に上げ、同じ材料を用いて同じ割合で押出を行う。この時、最初にダイ穴から出てきた組成物を、約500 g採取・粉碎し、充分混合した。この粉碎品をホットプレート上で厚さ1mm、直径100mmの円板を成形し、円板中の黄色ないし黒色粒子数を計測した。尚、この計測は5枚の円板を用い、その平均値で評価した。

3) 材料の物性寿命

ASTM1号ダンベル型引張試験片に成形されたポリオキシメチレン組成物を140℃のギヤーオープン中でエージングし、適当な時間が経過した後、室温にて引張強度及び伸度を測定した。ここで、材料の物性寿命は材料の引張伸度が初期引張伸度の50%となる日数で評価した。

【0013】実施例1～10

ポリオキシメチレン共重合体（ポリプラスチック（株）製、ジュラコン）に表1に示した酸化防止剤、マ

グネシウム又はカルシウムの酸化物又は炭酸塩、ポリアルキレングリコール、更には脂肪酸金属塩を表1に示した割合（対ポリオキシメチレン 100重量部）で添加混合し、押出機にてペレット状の組成物を得て上記評価を行った。結果を表1に示す。

比較例1～5

また、比較のため、表1に示すように、金属酸化物及び炭酸塩とポリアルキレングリコールを併用しない場合、本発明の規定外の他の金属酸化物及び炭酸塩、及び窒素化合物を添加した場合等について、実施例1～10と同様にペレット状の組成物を調製し、上記評価を行った。結果を表1に示す。又、使用した酸化防止剤、金属酸化物及び炭酸塩、ポリアルキレングリコール、脂肪酸金属塩、窒素化合物は以下の通りである。

1. 立体障害性フェノール系酸化防止剤

a-1) トリエチレングリコールビス（3-（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオネート）

a-2) ペンタエリスリトールテトラキス（3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）

2. 金属酸化物及び炭酸塩

b-1) 酸化マグネシウム

b-2) 酸化カルシウム

b-3) 炭酸マグネシウム

b'-1) 酸化バリウム

b'-2) 酸化亜鉛

3. ポリアルキレングリコール

c-1) ポリエチレングリコール：数平均分子量6000

c-2) ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体：数平均分子量3000

4. 脂肪酸金属塩

d-1) 12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム

5. 窒素化合物

e-1) メラミン

【0014】

【表1】

	実 施 例										比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
酸 化 防 止 剤 (重量部)	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 1.0	a-1 0.5	a-1 0.5	a-2 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5	a-1 0.5
金 属 化 合 物 (重量部)	b-1 0.01	b-1 0.10	b-1 0.50	b-1 0.10	b-1 0.10	b-1 0.10	b-1 0.10	b-2 0.10	b-3 0.10	b-1 0.10	b-1 0.10			b'-1 0.10	b'-2 0.10
ポリアルキレン グリコール (重量部)	c-1 0.5	c-1 0.5	c-1 0.5	c-1 2.0	c-2 0.5	c-1 0.5	c-1 0.5	c-1 0.5	c-1 0.5	c-1 0.5			c-1 0.5	c-1 0.5	c-1 0.5
脂 肪 酸 金 属 塩 (重量部)						d-1 0.05									
窒 素 化 合 物 (重量部)												e-1 0.3	e-1 0.3		
熱 重 量 減 少 率 (%)	0.76	0.63	0.53	0.60	0.65	0.61	0.57	0.65	0.67	0.65	0.63	0.61	0.65	8.61	9.73
黄色・黒色粒子数	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	133	107	0	0
物性寿命 (日)	25	28	33	32	27	43	31	28	26	28	12	25	30	10	9

【0015】

【発明の効果】以上の説明及び実験例にて明らかな如く、本発明の樹脂組成物は従来技術における樹脂組成物の短期的又長期的な機械的特性を保持したまま、製品外観を損なう原因或いは部品破損の起点となりうる黄色な

いし黒色物の発生をなくしたため、押出成形、吹込成形など成形機内での滞留時間が比較的長い成形方法に好適に使用されるのみならず、エンジニアリング樹脂の成形方法として一般的な射出成形においても十分好適に使用される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C 0 8 L 71:02)

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所